

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-268345

(43)公開日 平成4年(1992)9月24日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/12	C F D	8927-4 F		
B 2 9 C 47/88		7717-4 F		
// B 2 9 K 67:00		4 F		
105:04		4 F		
C 0 8 L 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-53337

(22)出願日 平成3年(1991)2月25日

(71)出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 株本 昭

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72)発明者 中山 清

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72)発明者 伊藤 正康

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

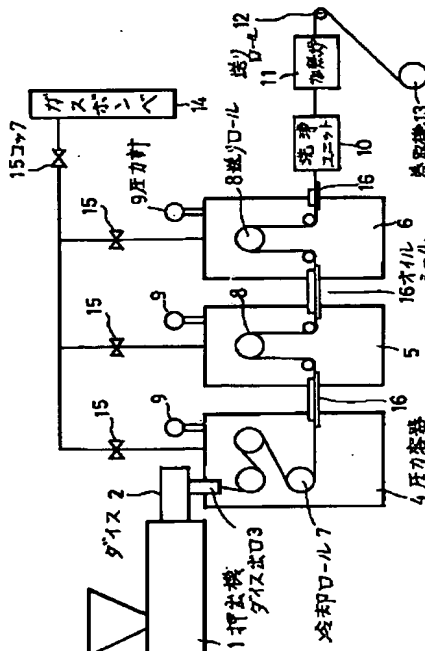
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 飽和ポリエステル樹脂発泡体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 完全なガスシールを達成した状態で、 $20\mu\text{m}$ 以下の微細な気泡を含有する飽和ポリエステル樹脂の発泡体を連続的に製造することができる方法を提供する。

【構成】 ポリエチレンテレフタレートに結晶核剤としてポリオレフィン誘導体を添加し、加圧された押出機中で炭酸ガスを含浸させて連続的に熔融成形し、ポリエチレンテレフタレート成形体に加えられる圧力を段階的に下げて最終的に圧力を解放し、加熱して発泡させた後、冷却してポリエチレンテレフタレート発泡体を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 飽和ポリエステル樹脂に結晶核剤を添加して熔融成形する工程と、加圧下において飽和ポリエステル樹脂成形体にガスを含浸させる工程と、圧力を解放した後、飽和ポリエステル樹脂成形体を加熱して発泡させる工程と、飽和ポリエステル樹脂発泡体を冷却する工程とを具備したことを特徴とする飽和ポリエステル発泡体の製造方法。

【請求項2】 飽和ポリエステル樹脂に結晶核剤を添加する工程と、加圧下において飽和ポリエステル樹脂を連続的に熔融成形するとともにガスを含浸させる工程と、飽和ポリエステル樹脂成形体に加えられる圧力を段階的に下げて最終的に圧力を解放した後、飽和ポリエステル樹脂成形体を加熱して発泡させる工程と、飽和ポリエステル樹脂発泡体を冷却する工程とを具備したことを特徴とする飽和ポリエステル発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は保温材、断熱材、耐衝撃材などとして使用される、耐熱性、機械特性に優れた飽和ポリエステル樹脂の微細発泡体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、樹脂発泡体の製造方法としては、以下のような方法が知られている。例えば、樹脂ペレットをガス収着量が平衡状態となる圧力より高い圧力の不活性ガス中に保持してガスを急速に収着させた後、ガス圧力を低下させてガス収着量を平衡状態に移行させ、そのまま押出機中へ注入し、熔融混練りした後、大気中へ押し出すことにより発泡体を得る方法が知られている（特公昭53-28189号公報、及び特公昭54-23386号公報）。また、押出機中において熔融状態にある樹脂に、パレルの途中から不活性ガスを注入し、十分に混練りした後、大気中へ押し出すことにより発泡体を得る方法が知られている。

【0003】 しかし、これらの方法では、熔融状態の樹脂を急激に大気中へ押し出して発泡体を製造するものであるため、樹脂中の気泡の成長速度が大きくなり、気泡径が20 μ m以下の微細な気泡を含有する発泡体は得られない。

【0004】 これらの問題を解決する方法として、米国特許第4,473,665号に記載された方法が知られている。この公報には、パッチ法と、連続成形法（押出成形法及び射出成形法）とが記載されている。

【0005】 この公報に記載された方法のうち、パッチ法は以下のようにして行われる。予め成形された高分子材料（例えばポリスチレンのシート）に加圧下で不活性ガスを含浸させ、つづいてそのシートにかかっている圧力を下げてガスの過飽和状態にする。このとき、シートは熱力学的に不安定な状態となり、気泡の核が多数発生する。このような状態のシートをガラス転移温度にまで

加熱して気泡を成長させ、その後冷却することにより気泡を固定する。

【0006】 この方法でポリスチレンの発泡体を製造した場合、2~25 μ mの気泡を含有する発泡体を得られている。しかし、本発明者らの実験によれば、結晶性の飽和ポリエステル樹脂であるポリエチレンテレフタレート樹脂（結晶核剤を含まないもの）の発泡体を製造した場合には、原因は不明であるが、50 μ m以上の気泡径を有する発泡体しか得られなかった。

【0007】 また、この公報に記載された方法のうち、連続成形法、例えば押出成形法は以下のようにして行われる。予めガスを含浸させたプラスチックペレットを押出機に注入し、熔融混練りした後、加圧されたダイスへ押し出して気泡の成長を抑制しながら成形する。この押出成形体の温度及び圧力を下げてガスの過飽和状態とし、気泡の核を発生させる。この押出成形体を加熱して気泡を成長させ、その後冷却する。

【0008】 しかし、この方法では、ガスシール部に問題がある。すなわち、押出機の出口部分でガス飽和プラスチックの発泡を抑制するためには、ダイスの内部でも押出機内の圧力と同程度の圧力が必要となるため、高耐圧で高气密性のシールが必要となる。特に、熔融時の粘度がポリスチレンなどに比較して極端に低い、ポリエチレンテレフタレートのような樹脂を用いる場合には、より厳しい条件が要求される。ところが、この特許にはシール部に関する詳細な記載がなく、厳しい条件でも完全なシールがなされるかどうか不明である。

【0009】 前述したシール部に関する技術として、米国特許第4,761,256号に開示された方法が知られている。この方法は、押出機から押し出された熔融樹脂を加圧状態のままダイス内にて冷却固化させるにあたって、シール材及び潤滑剤としてオイルを使用するという方法である。この方法は、ポリエチレンやポリスチレンのように、熔融粘度の高い樹脂には適用できる。一方、この方法をポリエチレンテレフタレートのように熔融粘度の低い樹脂に適用する場合、発泡を抑制するには非常に高い圧力が要求される。この要求を達成するためには、潤滑オイルの圧力を高くするか又はダイス出口を絞り込むことが考えられる。しかし、このような手段を採用すると、ダイス壁面と樹脂との摩擦が大きくなり、固化した樹脂を引き出しにくくなり、最悪の場合には樹脂がつまってしまう。また、高圧のために、潤滑オイルが多量に漏れ出ることも予想される。したがって、この方法では、完全なシールは困難である。

【0010】 また、この公報には、前述した米国特許第4,473,665号のパッチ法を改良した連続成形法も開示されている。この方法は、押出機から押し出されるシートを連続的に圧力容器中に導き、ガスを含浸させた後、圧力容器外で発泡させるにあたり、圧力容器のシート導入部及び出口部をオイルでシールするものであ

る。この方法でも、前述したような問題が生じるのは明らかである。

【0011】更に、特開昭59-169824号公報及び特開昭60-99629号公報には、熔融プラスチックを加圧して発泡を抑制しながら冷却するという、前述した方法と同様な方法が開示されている。この方法は、ポリエチレンやポリスチレンのように、熔融粘度が温度に応じてゆるやかに変化するような樹脂には適用できる。しかし、ポリエチレンテレフタレートのように熔融粘度が温度に応じて急激に変化するような樹脂の場合には、冷却装置による温度制御が極めて困難であり、最悪の場合には樹脂の通路が塞がってしまうという問題がある。

【0012】以上述べたように、現状の方法では、ポリエチレンテレフタレートのようなある温度において熔融粘度が急激に変化しかつ熔融粘度が非常に低いプラスチックを用い、20 μ m以下の微細な気泡を含有する発泡体を得ることはできない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、20 μ m以下の微細な気泡を含有する飽和ポリエステル樹脂の発泡体を製造し得る方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の第1の飽和ポリエステル樹脂発泡体の製造方法はバッチ法であり、飽和ポリエステル樹脂に結晶核剤を添加して熔融成形する工程と、加圧下において飽和ポリエステル樹脂成形体にガスを含浸させる工程と、圧力を解放した後、飽和ポリエステル樹脂成形体を加熱して発泡させる工程と、飽和ポリエステル樹脂発泡体を冷却する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0015】本発明の第2の飽和ポリエステル樹脂発泡体の製造方法は連続成形法であり、飽和ポリエステル樹脂に結晶核剤を添加する工程と、加圧下において飽和ポリエステル樹脂を連続的に熔融成形するとともにガスを含浸させる工程と、飽和ポリエステル樹脂成形体に加えられる圧力を段階的に下げて最終的に圧力を解放した後、飽和ポリエステル樹脂成形体を加熱して発泡させる工程と、飽和ポリエステル樹脂発泡体を冷却する工程とを具備したことを特徴とするものである。

【0016】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0017】本発明において、飽和ポリエステル樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレートなどが好適に用いられる。これらのうちでも、PETは耐熱性、耐衝撃性などが良好であるので好ましい。

【0018】本発明において、結晶核剤としては、ポリオレフィン誘導体、金属酸化物(Sb_2O_3 、 GeO_2 、 MgO 、 ZnO)、無機塩類(CaSiO_3 、 M

gSiO_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4)、粘土類(タルク)、有機酸塩(シュウ酸カルシウム、安息香酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、酒石酸カルシウム)などが挙げられる。これらのうち、ポリオレフィン誘導体、金属酸化物(Sb_2O_3 、 GeO_2 、 MgO 、 ZnO)、粘土類(タルク)などが好ましい。前述した以外の結晶核剤として、例えば SiO_2 、 CaCO_3 、シュウ酸ソーダなどを用いた場合、得られる発泡体の平均気泡径が80 μ m以上と大きくなり、機械的強度が小さくなる。これは、 SiO_2 、 CaCO_3 、シュウ酸ソーダなどの結晶核剤を用いると、他の結晶核剤を用いた場合に比べて、樹脂の結晶化速度が遅くなることが知られており、この遅れのために気泡が成長してしまうためであると考えられる。

【0019】一般的には、結晶核剤は、樹脂の結晶化速度を高くしたり、可塑性を付与するために添加される。一方、本発明においては、結晶核剤は、種類、添加量に応じて、発泡体の気泡径、気泡率、発泡倍率、機械的強度などに影響を及ぼすことが見出されている。

【0020】結晶核剤は、飽和ポリエステル樹脂の合成中に添加してもよいし、ペレット状の飽和ポリエステル樹脂を熔融させた状態で添加してもよい。結晶核剤の添加量は、0.01~30重量%が好ましく、0.05~10重量%がより好ましい。結晶核剤を添加しない場合には、得られる発泡体の平均気泡径が50 μ m以上と大きくなり、機械的強度が小さくなる。結晶核剤の添加量が30重量%を超えると、やはり平均気泡径が50 μ m以上となり、機械的強度が小さくなる。

【0021】飽和ポリエステル樹脂には、本発明の効果を妨げない範囲で、抗酸化剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、潤滑剤などの各種添加剤を添加してもよいことはもちろんである。

【0022】本発明において、ガスとしては、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム、フロンなどの不燃性ガス、酸素、亜酸化窒素、塩素などの支燃性ガス、アクリロニトリル、アクロレイン、アセチレン、アセトアルデヒド、アンモニア、一酸化炭素、エタン、エチルアミン、エチルベンゼン、エチレン、塩化エチル、塩化ビニル、クロルメチル、酸化エチレン、酸化プロピレン、シアン化水素、シクロプロパン、ジメチルアミン、水素、トリメチルアミン、二硫化炭素、ブタジエン、ブタン、ブテン、プロパン、プロピレン、ブロムメチル、ベンゼン、メタン、モノメチルアミン、メチルエーテル、硫化水素などの可燃性ガスが挙げられる。飽和ポリエステル発泡母材へのガスの含浸量を考慮すると、二酸化炭素、水素、一酸化炭素が好ましい。更に、取扱いの安全性を考慮すると、二酸化炭素が好ましい。これらの物質を飽和ポリエステル樹脂に含浸させる条件は特に限定されないが、加圧含浸させる時間をできるだけ短くするため、圧力は30~300 kg/cm^2 であることが好まし

い。

【0023】本願第1の発明のバッチ法では、まず飽和ポリエステル樹脂に結晶核剤を添加して熔融成形する。成形方法及び成形体の形状は特に限定されず、例えば押出成形によりシート状の成形体を成形する。次に、オートクレーブなどの圧力容器中において、飽和ポリエステル樹脂成形体（例えばシート）にガスを含浸させる。所定時間含浸させた後、圧力容器の圧力を解放する。

【0024】本願第2の発明の連続成形法では、まず飽和ポリエステル樹脂に結晶核剤を添加する。次に、加圧された押出機などの連続成形機中で飽和ポリエステル樹脂を熔融混練りしながらバレルの途中からガスを高圧ポンプから導いて含浸させて例えばシート状に連続的に成形し、この成形体を次の圧力容器に送る。また、加圧された押出機などの連続成形機中で飽和ポリエステル樹脂を熔融混練りして例えばシート状に連続的に成形し、この成形体をガスで満たされた圧力容器中へ送り、その物質を含浸させる。

【0025】本願第2の発明では、連続成形機の後段に多段の圧力容器が設け、成形体をこれらの圧力容器に順次通過させる。連続成形機の直後の圧力容器は、連続成形機の圧力と同等の圧力に保持し、それ以降の圧力容器の圧力は数気圧ずつ低くしておく。なお、各圧力容器には不活性ガスを充填しておくことが好ましい。また、成形体を多段の圧力を通過させる間に、圧力を下げるとともに、温度を下げるようにしてもよい。したがって、成形体に加えられる圧力は段階的に下げられ、最終的に圧力が解放される。この場合、隣接する圧力容器間の圧力の差は、オイルシール部のシール性に問題が生じない範囲で選択され、この圧力差の値は樹脂材料に依存して変化する。また、圧力容器の数は、連続成形機の圧力と大気圧との差、及び隣接する圧力容器間の圧力差によって決定される。前述したように成形体を圧力の高い圧力容器から大気圧へ引き出すという従来の方法では完全なシールができないという問題があったが、本願第2の発明の構成を採用すれば完全なシールを達成することができる。

【0026】本発明において、飽和ポリエステル樹脂成形体を加熱して発泡させる具体的な方法は、成形体を熱媒体中に浸漬する方法でもよいし、成形体を加熱炉に装入する方法でもよい。前者の方法で用いられる熱媒体としては、非水溶媒、親水溶媒、又は常温常圧で気体の物質が挙げられる。発泡温度は100～250℃、発泡時間は10秒以上であることが好ましい。

【0027】この際、加熱発泡処理を受ける飽和ポリエステル樹脂成形体の結晶化度は5～50%の範囲であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、気泡径が20μm以下の微細な気泡を含有し、かつ機械的強度の高い発泡体を得ることが困難になる。これは以下のような理由による。すなわち、本発明のように、固体状態の樹脂

成形体を発泡させる場合、樹脂成形体の粘弾性によって気泡成長が影響を受ける。本発明の対象となる飽和ポリエステル樹脂の場合には、樹脂成形体の粘弾性は結晶化度に依存する。そして、結晶化度が5%より低いものは、弾性率が小さいため、気泡が大きく成長して微細な気泡が得られない。逆に、結晶化度が50%を超えると、高弾性のために気泡が成長しにくくなり、しかも樹脂そのものの機械強度が低下する。結晶化度は、添加した結晶核剤の種類、量、発泡時の温度によって制御することができる。

【0028】なお、結晶核剤を添加していない飽和ポリエステル樹脂でも結晶化が進行し、結晶化度が上記の範囲内に入るものもある。しかし、結晶核剤を添加していない場合には、微細な気泡を含有する発泡体は得られない。これは、結晶化の速度の違いが大きく影響していると考えられる。すなわち、結晶核剤を添加していない樹脂は結晶化が若干遅く、発泡工程中に結晶化が進行している間に、気泡が成長していると考えられる。

【0029】本発明においては、加熱発泡処理を受けた樹脂成形体を冷却することにより、所望の飽和ポリエステル樹脂発泡体を得る。この冷却工程は、従来の技術のように気泡の成長を止めて気泡を固定するものではない。本発明の方法によって得られる発泡体では、気泡の大きさは発泡時間（10秒以上）にほとんど依存しないことが確認されている。このことは、結晶核剤によって気泡の大きさが決定されることを意味している。したがって、本発明における冷却工程は、実用上、後の工程に支障が生じない程度に発泡体を冷却するものである。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0031】【実施例1～8及び比較例1】PET樹脂のペレットを押出機に注入し、下記表1に示す各種結晶核剤を所定量添加して十分に混練りした後、0.4mm厚みのシートを押出成形した。シートを圧力容器中に装入し、室温において圧力容器に60kg/cm²の炭酸ガスを12時間封入することにより、シートに炭酸ガスを含浸させた。圧力容器の圧力を解放した後、炭酸ガスを含浸させたPETシートを180℃のポリアルキレングリコール（熱媒体）中に浸漬させることにより、PET発泡体を得た。得られた発泡体を所定温度まで冷却した。

【0032】得られた発泡体について、平均気泡径、気泡密度、気泡率、引張り試験（ASTM D1623）による引張り強度、及びアイゾット衝撃試験によるアイゾット衝撃強度を表1に示す。

【0033】表1から明らかなように、本発明の方法を用いれば、気泡径20μm以下の微細な気泡を高い密度で含有し、しかも機械的強度に優れたPET発泡体を得ることができる。

【0034】

【表1】

	結 晶 核 剤		平均気泡径 (μm)	気 泡 密 度 (個/ cm^3)	気泡率 (%)	引張り強度 (kg/cm^2)	アイゾット衝撃強度 ($\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$)
	種 類	添 加 量 (%)					
実施例1	ポリ	0.05	9	2.5×10^{11}	85	15.2	7.2
実施例2		0.1	10	1.3×10^{11}	77	18.8	6.9
実施例3	オレフィン	1.0	13	1.1×10^{11}	75	17.5	4.8
実施例4	誘導体	5.0	18	0.9×10^{11}	69	12.1	6.6
実施例5		10.0	14	1.3×10^{11}	72	10.8	5.9
実施例6	Sb_2O_3	0.1	12	1.2×10^{11}	79	16.4	6.2
実施例7	GeO_2	0.3	15	1.0×10^{11}	85	17.6	6.5
実施例8	タルク	0.4	15	1.0×10^{11}	70	14.2	5.5
比較例1	無 添 加		65	4.5×10^{10}	85	5.6	1.1

【実施例9】図1は連続成形法によりPET発泡体を製造する際に用いられる装置の構成図である。なお、図1には、3個の圧力容器しか図示されていないが、圧力容器の個数は製造条件に応じて適宜決定される。

【0035】PET樹脂及び結晶核剤は押出機1内で溶融混練りされ、この押出機1の途中でガスが含浸される。溶融樹脂は、ダイス2を通過して例えばシート状に成形され、ダイス出口3から圧力容器4へ送られる。この圧力容器4はダイス内での樹脂圧とほぼ同等の圧力に保持されている。樹脂成形体は圧力容器4内で冷却ロール7により冷却され、この結果気泡成長が抑制される。樹脂成形体は圧力容器4からオイルシール16を經由して圧力容器5へ送られる。圧力容器5に送られた樹脂成形体は送りロール8により、次の圧力容器6へ送られる。この送りロール8は、オイルシール16の抵抗によって樹脂成形体を送り不能になるのを防止する役目も有する。このようにして樹脂成形体は所定個数の圧力容器を經由する。各圧力容器にはガスボンベ14からコック15を介して不活性ガスが供給され、圧力計9により所定圧力に保持される。このとき後段の圧力容器の圧力は、前段の圧力容器の圧力よりも数気圧低くしておく。樹脂成形体は以上のようにして所定個数の圧力容器を經由した後、表面に付着したオイルを除去するため、洗浄ユニット10へ送られる。更に、樹脂成形体は加熱炉11へ送られ、所定条件で発泡処理が行われる。得られた発泡体は、巻取作業に支障のない程度に冷却され、送りロール12を經由して巻取機13によりロール状に巻き取られる。

【0036】実際に、以下のようにしてPET発泡体を製造した。PET樹脂のペレットを押出機に注入し、結晶核剤として1重量%のポリオレフィン誘導体を添加した。十分に混練りした後、押出機の途中から室温において60 kg/cm^2 の圧力の炭酸ガスを導入し、溶融したPET樹脂に炭酸ガスを含浸させた。このPET樹脂

をダイスを通してシート状に成形し、1番目の圧力容器へ送った。この圧力容器の圧力は、ダイス内の樹脂圧と同じく、40 kg/cm^2 に設定した。PETシートを冷却ロールにより固化させ、気泡成長を抑制した。PETシートを水溶性のオイル（例えばエチレングリコール）が満たされたオイルシールを經由して2番目の圧力容器へ送った。2番目の圧力容器の圧力は、1番目の圧力容器の圧力より約5 kg/cm^2 低い約35 kg/cm^2 に設定した。このようにして、PETシートを前段の圧力容器の圧力より約5 kg/cm^2 ずつ低い圧力に設定した圧力容器へ順次送り、圧力約5 kg/cm^2 に設定した最後の圧力容器を經由した後、大気中に引き出して圧力を解放した。更に、PETシートを洗浄し、加熱発泡した後、得られた発泡体を巻取機で巻き取った。

【0037】加熱発泡前のPETシートを観察したところ、気泡成長は全く認められず、気泡成長が抑制されていることが確認された。得られたPET発泡体について、各種物性を測定したところ、結晶化度が30%、平均気泡径が10 μm 、気泡密度が 1.3×10^{11} 個/ cm^3 、気泡率が75%、引張り試験による引張り強度が15.2 kg/cm^2 、アイゾット衝撃試験によるアイゾット衝撃強度が5.9 $\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ と良好な値であった。

【0038】【比較例2】押出機1、ダイス2及びダイス出口3と、洗浄ユニット10との間に、圧力容器を1個だけ設けた以外は図1と同様な構成を有する装置を用い、この圧力容器の圧力をダイス内の樹脂圧と同じにしてPET発泡体を製造することを試みた。

【0039】しかし、圧力容器出口のオイルシールの内外の圧力差が約10 kg/cm^2 以上になると、シール性が悪くなり、ガスが吹き出し始めた。ガスの吹き出しを防止するために、オイルシールによるPETシートの締め付けを強くしたところ、PETシートを送ることができなくなってシートが詰まってしまった。このよう

に、従来の方法では、オイルシールの内外の圧力差が大きいと、完全なガスシールを達成することができない。

【0040】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の方法を用いれば、 $20\mu\text{m}$ 以下の微細な気泡を含有する飽和ポリエステル樹脂の発泡体を製造することができ、連続成形を行う場合にも完全なガスシールを達成することができる。

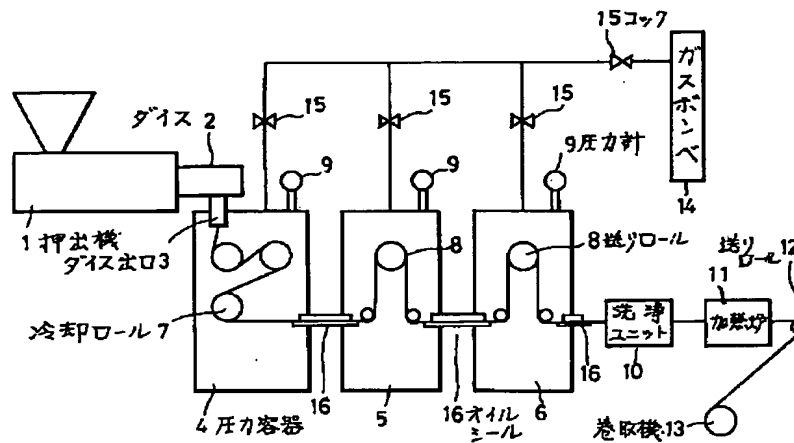
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において用いられたPET発泡体を連続的に製造する装置の構成図。

【符号の説明】

1…押出機、2…ダイス、3…ダイス出口、4、5、6…圧力容器、7…冷却ロール、8…送りロール、9…圧力計、10…洗浄ユニット、11…加熱炉、12…送りロール、13…巻取機、14…ガスポンベ、15…コック、16…オイルシール。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小野 聡
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
河電気工業株式会社内